



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C25D 7/12, 7/10, 5/10, 3/38, 5/34, H05K 1/18, 3/24, 3/18, H01L 21/288, 21/88</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/57342</p> <p>(43) 国際公開日 1999年11月11日(11.11.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02271</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月28日(28.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <p>特願平10/136151 1998年4月30日(30.04.98) JP</p> <p>特願平10/136152 1998年4月30日(30.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>本郷明久(HONGO, Akihisa)[JP/JP] 長井瑞樹(NAGAI, Mizuki)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内 Tokyo, (JP)</p> <p>大野寛二(OHNO, Kanji)[JP/JP] 〒228-0827 神奈川県相模原市磯部1310番9号 Kanagawa, (JP)</p> <p>君塚亮一(KIMIZUKA, Ryoichi)[JP/JP] 〒156-0043 東京都世田谷区松原5丁目15番6号 Tokyo, (JP)</p>		<p>丸山恵美(MARUYAMA, Megumi)[JP/JP] 〒226-0027 神奈川県横浜市緑区長津田7丁目1番43号 ガーデンアパーク 603 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 渡邊 勇, 外(WATANABE, Isamu et al.) 〒160-0023 東京都新宿区西新宿7丁目5番8号 GOWA西新宿4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>
<p>(54)Title: METHOD AND DEVICE FOR PLATING SUBSTRATE</p> <p>(54)発明の名称 基板のめっき方法及び装置</p> <div data-bbox="669 1308 1068 1690" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A method and a device for plating a substrate capable of filling a material with a small electrical resistance such as copper or copper alloy into fine recesses such as fine wiring grooves solidly, uniformly and with flat surfaces; specifically, a method for plating a substrate which electroplates a substrate (W) having fine grooves (10) therein and fills metal (13) into the fine grooves (10), wherein a first step plating (11) is carried out with the substrate (W) immersed in a first plating liquid having a composition very uniform in electrodeposition performance and then a second step plating (12) is carried out while immersed in a second plating liquid having a composition excellent in levelling performance.</p> <p>12/27/05, EAST Version: 2.0.1.4</p>		

(57)要約

本発明は微細な配線用の溝等の微細窪みに銅又は銅合金等の電気抵抗の小さい材料を隙間なく均一に、かつ表面を平坦に充填できるようにした基板のめっき方法及び装置を提供するものである。微細窪み（１０）を有する基板（Ｗ）に電解めっきを施して微細窪み（１０）に金属（１３）を充填する基板のめっき方法において、基板（Ｗ）を均一電着性に優れた組成の第１のめっき液中に浸漬させて第１段めっき処理（１１）を行った後、レベリング性に優れた組成の第２のめっき液中に浸漬させて第２段めっき処理（１２）を行う。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク						

## 明 細 書

### 基板のめっき方法及び装置

#### 技術分野

本発明は、基板のめっき方法及び装置に係り、特に半導体基板に形成された微細な配線用の窪みに銅（Cu）等の金属を充填する等の用途に好適な基板のめっき方法及び装置に関する。

#### 背景技術

従来、半導体基板上に配線回路を形成するためには、基板面上にスパッタリング等を用いて導体の成膜を行った後、さらにレジスト等のパターンマスクを用いたケミカルドライエッチングにより膜の不要部分を除去していた。

配線回路を形成するための材料としては、アルミニウム（Al）又はアルミニウム合金が用いられていた。しかしながら、半導体の集積度が高くなるにつれて配線が細くなり、電流密度が増加して熱応力や温度上昇を生じる。これはストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションによってAl等が薄膜化するに従いさらに顕著となり、ついには断線或いは短絡等のおそれが生じる。

そこで、通電による過度の発熱を避けるため、より導電性の高い銅などの材料を配線形成に採用することが要求されている。しかしながら、銅又はその合金はドライエッチングが難しく、全面を成膜してからパターンを形成する上記の方法の採用は困難である。そこで、予め所定パターンの配線用の溝を形成しておき、その中に銅又はその合金を充填する

工程が考えられる。これによれば、膜をエッチングにより除去する工程は不要で、表面段差を取り除くための研磨工程を行えばよい。また、多層回路の上下を連絡するプラグと呼ばれる部分も同時に形成することができる利点がある。

しかしながら、このような配線溝或いはプラグの形状は、配線幅が微細化するに伴いかなりの高アスペクト比（深さと幅の比）となり、スパッタリング成膜では均一な金属の充填が困難であった。また、種々の材料の成膜手段として気相成長（CVD）法が用いられるが、銅又はその合金では、適当な気体原料を準備することが困難であり、また、有機原料を採用する場合には、これから堆積膜中へ炭素（C）が混入して抵抗値が上がるという問題点があった。

そこで、基板をめっき液中に浸漬させて無電解又は電解めっきを行なう方法が提案されている。係るめっきによる成膜では、高アスペクト比の配線溝を均一に金属で充填することが可能となる。

ここに、例えば電解銅めっきにあっては、めっき液として、その組成に硫酸銅と硫酸を含むものが一般に使用されている。そして、硫酸銅濃度が低く、硫酸濃度が高いめっき液を使用すると、めっき液の導電率が上がり、分極が大きくなって、均一電着性及び被覆性が向上し、逆に硫酸銅濃度が高く、硫酸濃度が低いめっき液を使用すると、添加剤の作用と相俟って、微細窪みの底からめっきが成長するいわゆるレベリング性が良くなることが知られている。

このため、均一電着性及び被覆性に優れた組成のめっき液を使用した銅めっきを行って、アスペクト比の大きい基板の微細窪み内に銅を充填すると、レベリング性に劣り、微細窪みの入口が先に塞がれて、いわゆる空孔（ボイド）が生じやすくなり、逆にレベリング性に優れた組成の

めっき液を使用した銅めっきを行うと、均一電着性及び被覆性に劣り、微細窪みの壁面や底部の一部にめっき未着部が生じてしまうといった問題があった。

また、基板の微細窪みの周囲及び底面は、一般にCuのシード層が形成されているが、TiNやTa<sub>2</sub>N等のバリア層に直接電解めっきすると、このバリア層のシート抵抗値が前記硫酸銅めっき液の抵抗値に比べて非常に大きいため、硫酸銅めっき液を使用しためっき処理では、針状に結晶が析出するため、密着力に乏しいめっき膜ができてしまうといった問題があった。

一方、分極性が高く、層状析出性の性質から、密着性に優れたピロリン酸銅めっき液を使用することも広く行われているが、このピロリン酸めっき液は、レベリング性に劣り、このため、ピロリン酸銅めっき液を使用しためっき処理で微細窪み内に銅を充填すると、微細窪みの入口が先に塞がれて、いわゆる空孔（ボイド）が生じやすくなるといった問題があった。ピロリン酸銅めっき液は、もちろんCuシード層上に第1層目としてめっきしてもよい。

#### 発明の開示

本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、微細な配線用の溝等の微細窪みに銅又は銅合金等の電気抵抗の小さい材料を隙間なく均一に、かつ表面を平坦に充填できるようにした基板のめっき方法及び装置を提供することを目的とする。

上記課題を解決するため、本発明の基板のめっき方法は、微細窪みを有する基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっき方法において、前記基板を均一電着性に優れた組成の第1のめっき

液中に浸漬させて第1段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液中に浸漬させて第2段めっき処理を行うことを特徴とする。

これにより、第1段めっき処理で、微細窪みの壁面や底面にめっき未着部のない均一な初期めっき膜を形成し、第2段めっき処理で、この初期めっき膜の表面にボイドフリーで表面を平坦にした表面めっき膜を形成することができる。

ここに、前記第1のめっき液として、プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液を、第2のめっき液として、硫酸銅めっき液をそれぞれ使用することが好ましい。プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液は、硫酸銅の濃度が低く、硫酸濃度が高い均一付着（電着）性及び被覆性に優れた組成の銅めっき液である。硫酸銅めっき液は、硫酸銅の濃度が高く、硫酸濃度が低いレベリング性に優れた組成の銅めっき液である。これにより、微細窪み内に銅を隙間なく均一に充填し、かつ表面を平坦にした銅めっきを施すことができる。

更に、前記プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液として、硫酸銅5～100 g/l、硫酸100～250 g/lの組成のものを、硫酸銅めっき液として、硫酸銅100～300 g/l、硫酸10～100 g/lの組成のものをそれぞれ使用することが好ましい。

また、前記微細窪みがバリア層で覆われた基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっき方法において、

前記基板を前記バリア層との密着性と均一電着性に優れた組成の第1のめっき液中に浸漬させて第1段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液中に浸漬させて第2段めっき処理を行うことが好ましい。

これにより、第1段めっき処理で、バリア層で覆われた微細窪みの壁面や底面にめっき未着部のない均一な初期めっき膜を形成し、第2段めっき処理で、この初期めっき膜の表面にボイドフリーで表面を平坦にした表面めっき膜を形成することができる。

ここで、前記第1のめっき液として、ピロリン酸銅めっき液を、第2のめっき液として、硫酸銅めっき液をそれぞれ使用することが好ましい。ピロリン酸銅めっき液は、分極性が高くその層状析出性の性質から、TiN等のバリア層との密着性に優れており、また、硫酸銅の濃度が高く、硫酸濃度の低い硫酸銅めっき液は、レベリング性に優れている。これにより、バリア層で覆われた微細窪み内に銅を隙間なく均一に充填し、かつ表面を平坦にした銅めっきを施すことができる。更に、前記硫酸銅めっき液として、硫酸銅100～300 g/l、硫酸10～100 g/lの組成のものを使用することが好ましい。

上記課題を解決するため、本発明の基板のめっき装置は、めっき槽と、該めっき槽に均一電着性に優れた組成の第1のめっき液を供給する第1のめっき液供給手段と、該めっき槽にレベリング性に優れた組成の第2のめっき液を供給する第2のめっき液供給手段と、前記第1のめっき液供給手段と第2のめっき液供給手段によるめっき液の供給を切替える切換え手段とを備えたことを特徴とする。

これにより、先ず、めっき槽内に均一電着性に優れた組成の第1のめっき液を供給して基板の第1段めっき処理を行い、しかる後、めっき液の供給を切換え、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液を供給して基板の第2段めっき処理を行うことで、第1段めっき処理と第2段めっき処理を同一設備内で連続的に行うことができる。

前記第1のめっき液は、基板のバリア層との密着性と均一電着性が優

れた組成のものであることが好ましい。これにより、先ず、めっき槽内に基板のバリア層との密着性に優れた組成の第1のめっき液を供給して基板の第1段めっき処理を行い、しかる後、めっき液の供給を切換え、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液を供給して基板の第2段めっき処理を行うことで、第1段めっき処理と第2段めっき処理を同一設備内で連続的に行うことができる。

#### 図面の簡単な説明

図1A乃至図1Cは基板のめっき方法によって製造される半導体素子の製造工程を示す断面図である。

図2は本発明の実施の形態のめっき方法のプロセスを示す工程図である。

図3A乃至図3Cは図2のプロセスの説明に付する断面図である。

図4A及び図4Bはレベリング性の説明に付する断面図である。

図5は本発明の実施の形態のめっき装置を示す概略図である。

図6A乃至図6Cは本発明の実施例1と比較例1及び2との差異を示す断面図である。

図7A乃至図7Cは本発明の第2の実施の形態のめっき方法のプロセスを示す断面図である。

図8A乃至図8Cは本発明の実施例2と比較例1及び2との差異を示す断面図である。

図9は図5の変形例のめっき装置を示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。



第 1 の実施の形態のめっき方法は、半導体基板の表面に銅めっきを施して、銅層からなる配線が形成された半導体装置を得るのに使用されるのであるが、この工程を図 1 A 乃至図 1 C を参照して説明する。

即ち、半導体基板 W には、図 1 A に示すように、半導体素子が形成された半導体基材 1 上の導電層 1 a の上に  $\text{SiO}_2$  からなる絶縁膜 2 が堆積され、リソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール 3 と配線用の溝 4 が形成され、その上に  $\text{TiN}$  等からなるバリア層 5 が形成されている。

そして、図 1 B に示すように、前記半導体基板 W の表面に銅めっきを施すことで、半導体基材 1 のコンタクトホール 3 及び溝 4 内に銅層 6 を充填させるとともに、絶縁膜 2 上に銅層 6 を堆積させる。その後、化学的機械的研磨 (CMP) により、絶縁膜 2 上の銅層 6 を除去して、コンタクトホール 3 および配線用の溝 4 に充填させた銅層 6 の表面と絶縁膜 2 の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図 1 C に示すように銅層 6 からなる配線が形成される。

以下、前記図 1 A に示す半導体基板 W に電解銅めっきを施すプロセスを図 2 を参照して説明する。まず、半導体基板 W を、例えば硫酸水溶液中に浸漬させて該半導体基板 W を活性化させる前処理を行う。

次に、これを水洗いした後、第 1 のめっき液、例えばプリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液に浸漬させて第 1 段めっき処理を行い、これによって、図 3 A に示すように、半導体基板 W の微細窪み 10 の側面及び底面を含む表面に均一な初期めっき膜 11 を形成する。ここに、プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液は、硫酸銅の濃度が低く、硫酸濃度が高い均一電着性及び被覆性に優れた組成の銅めっき液であり、例えば、硫酸銅 5 ～ 100 g / l、硫酸 100 ～ 250 g / l の組成のもの

である。

このように、硫酸銅濃度が低く、硫酸濃度が高いめっき液では、めっき液の伝導率が上がり、分極が大きくなるため、均一電着性が向上する。これによって、めっきを半導体基板Wの表面に均一に付着させて、微細窪み10の底部や側面にめっきの未着部分が生じてしまうことを防止することができる。

そして、これを水洗いした後、第2のめっき液、例えば、装飾用硫酸銅めっき液に浸漬させて第2段めっき処理を行い、これによって、図3B及び図3Cに示すように、前記初期めっき膜11の表面に平坦な表面めっき膜12を形成する。ここに、装飾用硫酸銅めっき液は、硫酸銅の濃度が高く、硫酸濃度が低いレベリング性に優れた組成の銅めっき液であり、例えば、硫酸銅100～300g/l、硫酸10～100g/lの組成のものである。

ここに、レベリング性とは、表面平坦度に対する性質を意味し、レベリング性が良いと、図4Aに示すように、基板Wの表面に凹部14があっても、より平坦な表面のめっき膜15aを得ることができる。これに対して、レベリング性が悪いと、図4Bに示すように、基板Wの表面の凹部14の形状がそのまま表面に残っためっき膜15bを得ることができる。

このように、レベリング性に優れためっき液にあつては、図3Bに示すように、微細窪み10の入口での膜成長が遅くなり、これによって、ボイドの発生を防止しつつ、微細窪み10内に銅を均一に隙間なく充填し、しかも表面を平坦にすることができる。

しかる後、水洗いを行い、乾燥させてめっき処理を終了するのであり、これにより、微細窪み10の壁面や底面にめっき未着部が生じてしまう

ことがなく、しかもボイドフリーで、かつ表面が平坦なめっき膜 1 3 を得ることができる。

前記めっき処理に適しためっき装置を図 5 に示す。

このめっき装置には、めっき槽 2 0 と、このめっき槽 2 0 の内部に前記第 1 のめっき液 2 1 を供給する第 1 のめっき液供給手段 2 2 a と、前記第 2 のめっき液 2 3 を供給する第 2 のめっき液供給手段 2 2 b が備えられている。

前記第 1 のめっき液供給手段 2 2 a には、第 1 のめっき液 2 1 をめっき槽 2 0 に送り出すポンプ 2 4 a が備えられ、このポンプ 2 4 a の上流側に開閉弁 2 5 a が配置されているとともに、この開閉弁 2 5 a を開閉する切換手段としてのタイマ 2 6 a が備えられている。

第 2 のめっき液供給手段 2 2 b も同様に、第 2 のめっき液 2 3 をめっき槽 2 0 に送り出すポンプ 2 4 b が備えられ、このポンプ 2 4 b の上流側に開閉弁 2 5 b が配置されているとともに、この開閉弁 2 5 b を開閉する切換手段としてのタイマ 2 6 b が備えられている。

更に、前記めっき槽 2 0 には、この内部に洗浄水を導入する洗浄水供給管 2 7 と、このめっき槽 2 0 内の洗浄水を外部に排水する排水管 2 8 が接続され、この排水管 2 8 には、ポンプ 2 9 が接続されている。

そして、前述のようにして前処理を施した半導体基板をめっき槽 2 0 の内部に入れ、先ず、めっき槽 2 0 の内部に洗浄水を導入して水洗いを行った後、タイマ 2 6 a を介して第 1 のめっき液供給手段 2 2 a の開閉弁 2 5 a を開き、めっき槽 2 0 内に第 1 のめっき液 2 1 を供給して第 1 段めっき処理を行う。そして、一定時間経過後に、前記開閉弁 2 5 a を閉じ、めっき槽 2 0 の内部に洗浄水を導入して水洗いを行った後、今度は、タイマ 2 6 b を介して第 2 のめっき液供給手段 2 2 b の開閉弁 2

6 bを開き、めっき槽20内に第2のめっき液23を供給して第2段めっき処理を行う。これにより、第1段めっき処理と第2段めっき処理を同一設備で連続して行うことができる。

なお、この例では、めっき液の供給を切り換える切換手段として、タイマを使用した例を示しているが、タイマ以外の任意の手段を使用してもよいことは勿論である。

また、上記実施例においては、第1段めっき処理、第2段めっき処理及び水洗処理等を同一の処理槽を用いて行っているが、これらの処理をそれぞれ別個の槽を用いて行うようにしてもよい。例えば、図9に示すように、処理工程に従って、各槽を配置し、半導体基板を各槽に順次浸漬して処理するようにしてもよい。

#### (実施例1)

半導体基板W上に、幅が $1.0\mu\text{m}$ 以下の微細窪み10を作り、これを $50^{\circ}\text{C}$ に維持した $100\text{g/l}$ の硫酸水溶液に15秒間浸漬させて前処理を施した後、第1のめっき液による第1段めっき処理を施し、水洗い後に第2のめっき液による第2段めっき処理を施した。そして、水洗いを行って、乾燥させた。

ここに、第1のめっき液の組成は、以下の通りである。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$70\text{g/l}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$200\text{g/l}$
$\text{NaCl}$	$100\text{mg/l}$
有機添加物	$5\text{ml/l}$

一方、第2のめっき液の組成は、以下の通りである。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$200\text{g/l}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$50\text{g/l}$

N a C l                      1 0 0 m g / l

有機添加物                      5 m l / l

また、めっき条件は、双方とも同じで、以下の通りである。

浴温                              2 5 ℃

電流密度                      2 A / d m <sup>2</sup>

めっき時間                      2 . 5 分

P H < 1

これにより、図 6 A に示すように、半導体基板 W の微細窪み 1 0 内をめっき未着部を生じることなく、ボイドフリーの銅めっき膜 1 3 で埋めることができた。

(比較例 1)

比較例 1 として、前記と同様な前処理を施した半導体基板 W に、前記第 1 のめっき液のみによるめっき処理を施したところ、図 6 B に示すように、微細窪み 1 0 内の銅めっき膜 1 3 の内部にボイド 3 0 が生じていたことが確認された。

(比較例 2)

比較例 2 として、前記と同様な前処理を施した半導体ウエハに、前記第 2 のめっき液のみでめっき処理を施したところ、図 6 C に示すように、微細窪み 1 0 の底部の隅部にめっき未着部 3 1 が生じたことが確認された。

次に、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。

半導体基板 W には、図 1 A に示すように、半導体素子が形成された半導体基材 1 上の導電層 1 a の上に S i O <sub>2</sub> からなる絶縁膜 2 が堆積され、リソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール 3 と配線用の溝 4 が形成され、その上に T i N 等からなるバリア層 5 が形成されている。

まず、半導体基板Wを、例えば硫酸水溶液中に浸漬させて該半導体基板Wを活性化させる前処理を行う。次に、これを水洗いした後、第1のめっき液、例えばピロリン酸銅めっき液に浸漬させて第1段めっき処理を行い、これによって、図7Aに示すように、半導体基板Wの微細窪み10の側面及び底面を覆うバリア層5を含む表面に均一な初期めっき膜11aを形成する。

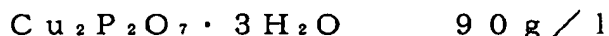
このように、ピロリン酸銅めっき液は、層状析出性の性質から、TiN等のバリア層5との密着性に優れており、これによって、均一電着性の良い初期めっき膜11aを得て、微細窪み10を覆うバリア層5との間に未着部分が生じてしまうことを防止することができる。

そして、これを水洗いした後、第2のめっき液、例えば、硫酸銅めっき液に浸漬させて第2段めっき処理を行い、これによって、図7B及び図7Cに示すように、前記初期めっき膜11aの表面に平坦な表面めっき膜12を形成する。ここに、硫酸銅めっき液として、硫酸銅の濃度が高く、硫酸濃度が低いレベリング性に優れた組成の硫酸銅めっき液、例えば、硫酸銅100～300g/l、硫酸10～100g/lの組成のものを使用する。

#### (実施例2)

半導体基板W上に、幅が1.0μm以下の微細窪み10を作り、この微細窪み10をバリア層5で被覆して、これを50℃に維持した100g/lの硫酸水溶液に15秒間浸漬させて前処理を施した後、第1のめっき液による第1段めっき処理を施し、水洗い後に第2のめっき液による第2段めっき処理を施した。そして、水洗いを行って、乾燥させた。

ここに、第1のめっき液の組成は、以下の通りである。



$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	340 g / l
アンモニア	3 ml / l
有機添加物	0.5 ml / l

また、めっき条件は、以下の通りである。

浴温	55℃
電流密度	0.5 A / $\text{dm}^2$
めっき時間	3分

PH 8.5

一方、第2のめっき液の組成は、以下の通りである。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 g / l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	50 g / l
NaCl	100 mg / l
有機添加物	5 ml / l

また、めっき条件は、以下の通りである。

浴温	25℃
電流密度	2 A / $\text{dm}^2$
めっき時間	2.5分

PH < 1

これにより、図8Aに示すように、半導体基板Wの微細窪み10内をバリア層5との間にめっき未着部を生じることなく、ボイドフリーの銅めっき膜14で埋めることができた。

(比較例1)

比較例1として、前記と同様な前処理を施した半導体基板Wに、前記第1のめっき液のみによるめっき処理を施したところ、図8Bに示すように、微細窪み10内の銅めっき膜14の内部にボイド30が生じてい

たことが確認された。

(比較例 2)

比較例 2 として、前記と同様な前処理を施した半導体ウエハに、前記第 2 のめっき液のみでめっき処理を施したところ、図 8 C に示すように、微細窪み 10 の底部の隅部にバリア層 5 との間のめっき未着部 31 が生じたことが確認された。

以上説明したように、本発明によれば、第 1 段めっき処理で、微細窪みの壁面や底面にめっき未着部のない均一な初期めっき膜を形成し、第 2 段めっき処理で、この初期めっき膜の表面にボイドフリーで表面を平坦にした表面めっき膜を形成することで、微細な配線用の溝等の微細窪みに銅又は銅合金等の電気抵抗の小さい材料を隙間なく均一に、かつ表面を平坦に充填することができる。

産業上の利用の可能性

本発明は、半導体基板のめっきによる埋込配線層の形成等に用いることができ、LSI 等の半導体デバイスの製造等に利用できる。



## 請求の範囲

1. 微細窪みを有する基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっき方法において、

前記基板を均一電着性に優れた組成の第1のめっき液中に浸漬させて第1段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液中に浸漬させて第2段めっき処理を行うことを特徴とする基板のめっき方法。

2. 前記第1のめっき液として、プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液を、第2のめっき液として、硫酸銅めっき液をそれぞれ使用することを特徴とする請求項1記載の基板のめっき方法。

3. 前記プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液として、硫酸銅5～100g/l、硫酸100～250g/lの組成のものを、硫酸銅めっき液として、硫酸銅100～300g/l、硫酸10～100g/lの組成のものをそれぞれ使用することを特徴とする請求項2記載の基板のめっき方法。

4. 前記微細窪みがバリア層で覆われた基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっき方法において、

前記基板を前記バリア層との密着性と均一電着性に優れた組成の第1のめっき液中に浸漬させて第1段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液中に浸漬させて第2段めっき処理を行うことを特徴とする請求項1記載の基板のめっき方法。

5. 前記第1のめっき液として、ピロリン酸銅めっき液を、第2のめっき液として、硫酸銅めっき液をそれぞれ使用することを特徴とする請求項4記載の基板のめっき方法。

6. 前記硫酸銅めっき液として、硫酸銅100～300g/l、硫酸10～100g/lの組成のものを使用することを特徴とする請求項5記載の基板のめっき方法。

7. めっき槽と、

該めっき槽に均一電着性に優れた組成の第1のめっき液を供給する第1のめっき液供給手段と、

該めっき槽にレベリング性に優れた組成の第2のめっき液を供給する第2のめっき液供給手段と、

前記第1のめっき液供給手段と第2のめっき液供給手段によるめっき液の供給を切換える切換え手段とを有することを特徴とする基板のめっき装置。

8. 前記第1のめっき液は、基板のバリア層との密着性と均一電着性が優れた組成のものであることを特徴とする請求項7記載の基板のめっき装置。

[1999年10月8日(08.10.99)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲4は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. 微細窪みを有する基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっき方法において、

前記基板を均一電着性に優れた組成の第1のめっき液中に浸漬させて第1段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液中に浸漬させて第2段めっき処理を行うことを特徴とする基板のめっき方法。

2. 前記第1のめっき液として、プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液を、第2のめっき液として、硫酸銅めっき液をそれぞれ使用することを特徴とする請求項1記載の基板のめっき方法。

3. 前記プリント基板用ハイスロー硫酸銅めっき液として、硫酸銅5～100g/l、硫酸100～250g/lの組成のものを、硫酸銅めっき液として、硫酸銅100～300g/l、硫酸10～100g/lの組成のものをそれぞれ使用することを特徴とする請求項2記載の基板のめっき方法。

4. (補正後) 前記微細窪みがバリア層で覆われた基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっき方法において、

前記基板を密着性と均一電着性に優れた組成の第1のめっき液中に浸漬させて第1段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第2のめっき液中に浸漬させて第2段めっき処理を行うことを特徴とする請求項1記載の基板のめっき方法。

1/5

FIG. 1A

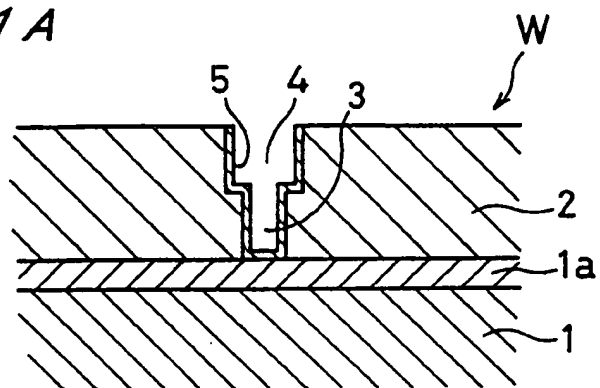


FIG. 1B

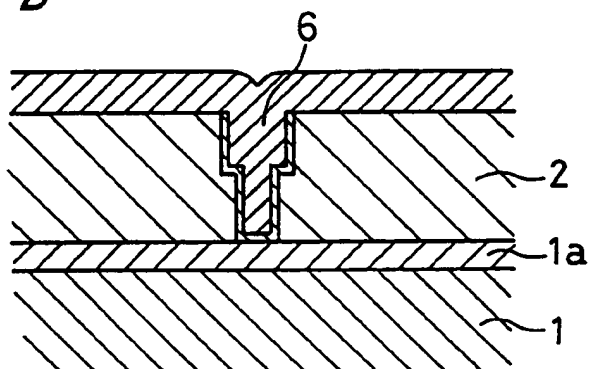
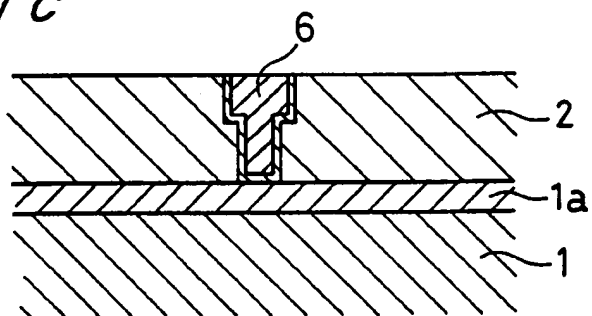


FIG. 1C



2/5

FIG. 2

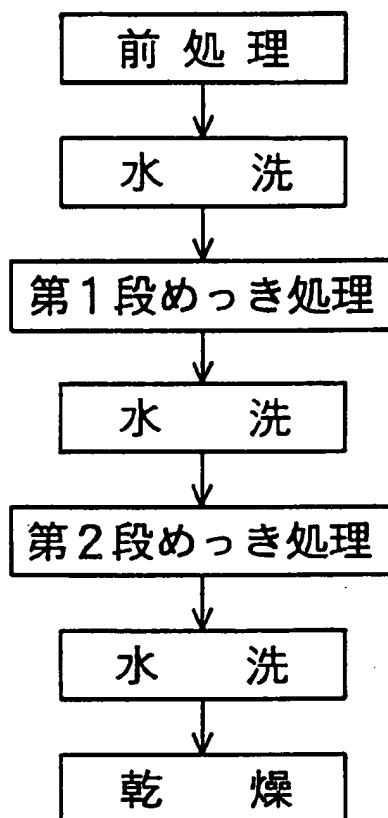
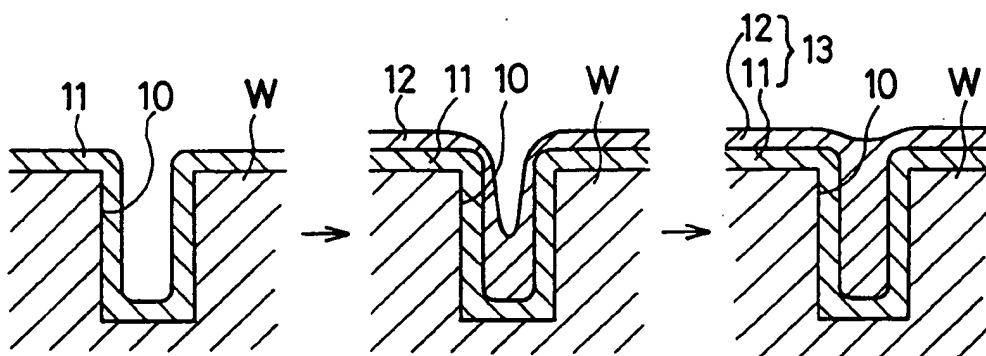


FIG. 3A

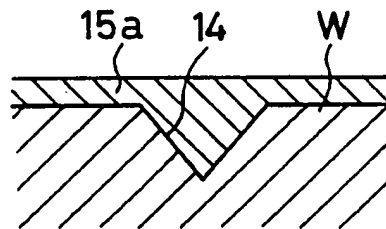
FIG. 3B

FIG. 3C

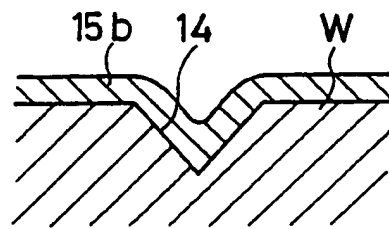


*3/5*

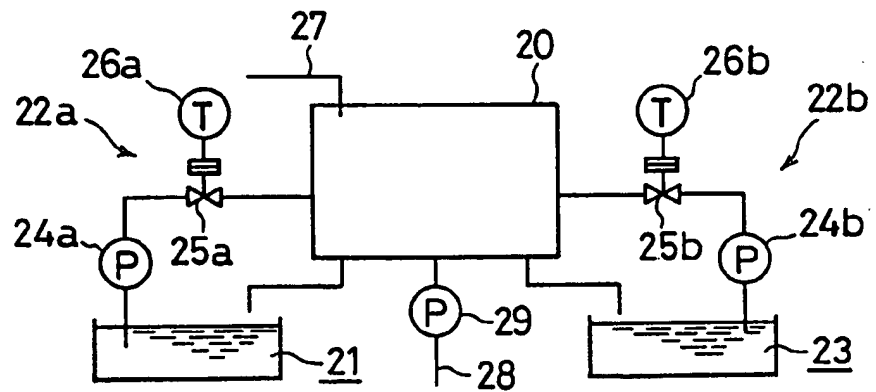
***F / G. 4 A***



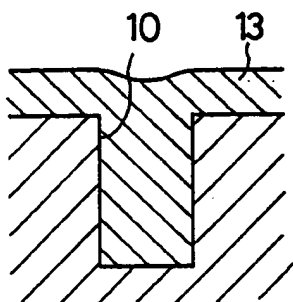
***F I G. 4 B***



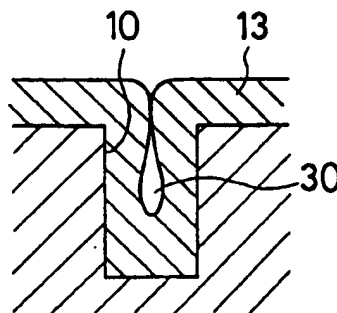
***F / G. 5***



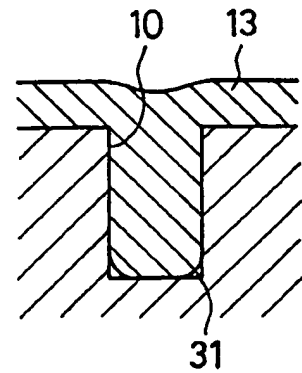
*F I G. 6 A*



*F / G. 6 B*



*F / G. 6 C*

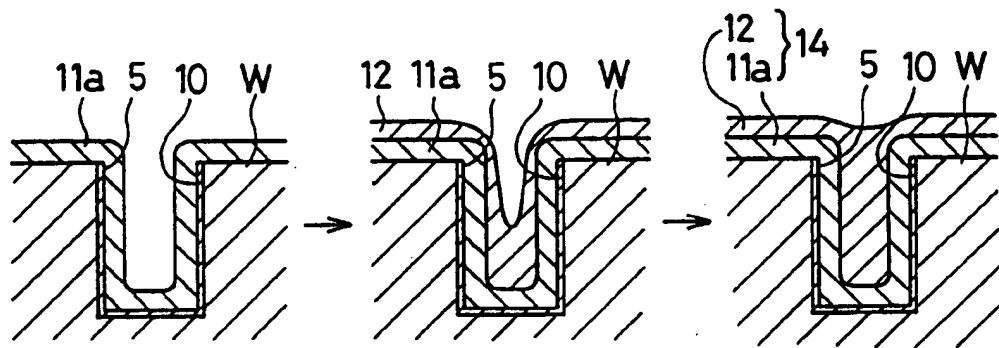


4/5

FIG. 7A

FIG. 7B

FIG. 7C



5/5

FIG. 8A

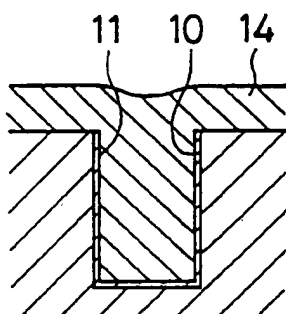


FIG. 8B

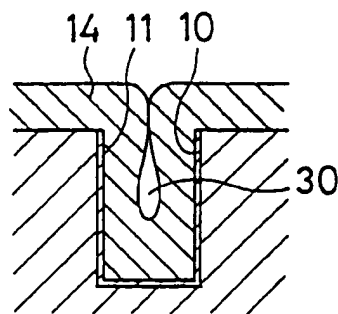


FIG. 8C

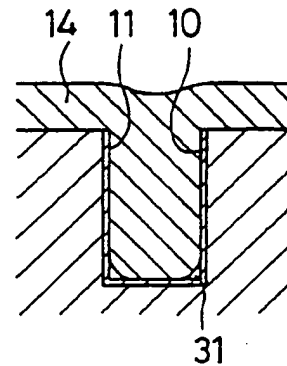
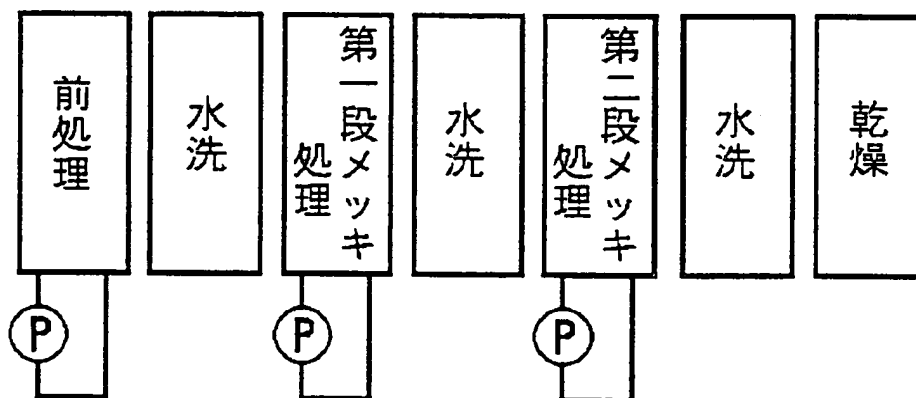


FIG. 9





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02271

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C25D7/12, 7/10, 5/10, 3/38, 101, 5/34, H05K1/18, 3/24, 3/18,  
H01L21/288, 21/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C25D1/00-7/12, H05K1/18-3/26, H01L21/288, 21/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 5-140795, A (Toagosei Kagaku Kogyo K.K.), 8 June, 1993 (08. 06. 93), Page 2, right column, lines 25 to 38 ; page 3, left column, line 20 to page 4, right column, line 46 (Family: none)	1-6, 7-8
X A	JP, 62-276893, A (Meiko Electronics Co., Ltd.), 1 December, 1987 (01. 12. 87), Page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper left column line 14 ; page 7, upper right column, line 11 to lower left column, line 3 & WO, 8705182, A	1-4, 5-8
X A	JP, 53-53527, A (Furukawa Kinzoku Kogyo K.K.), 16 May, 1978 (16. 05. 78), Page 1, lower left column, lines 5 to 13 ; page 2, lower left column, line 17 to page 3, upper right column, line 20 (Family: none)	1-6, 7-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later than  
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority  
date and not in conflict with the application but cited to understand  
the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step  
when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such combination  
being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
2 August, 1999 (02. 08. 99)

Date of mailing of the international search report  
10 August, 1999 (10. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02271

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 53-143971, A (Hitachi, Ltd.), 14 December, 1978 (14. 12. 78), Page 1, lower left column, line 4 to page 3, lower right column, line 2 (Family: none)	1-6, 7-8
X X A A	JP, 07-41991, A (Totoku Electric Co., Ltd.), 10 February, 1995 (10. 02. 95), Page 2, left column, line 2 to right column, line 18 ; Figs. 1, 4 (Family: none)	1, 4, 7-8, 2-3, 5-6

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02271

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C25D 7/12, 7/10, 5/10, 3/38 101, 5/34, H05K 1/18, 3/24, 3/18, H01L 21/288, 21/88

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C25D1/00~7/12, H05K1/18~3/26, H01L21/288, 21/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 5-140795, A (東亜合成化学工業株式会社) , 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 第2頁右欄第25行 ~第38行、第3頁左欄第20行~第4頁右欄第46行、(ファミ リーなし)	1-6, 7-8
X A	J P, 62-276893, A (名幸電子工業株式会社) , 1. 12月. 1987 (01. 12. 87), 第1頁左下欄第5 行~第2頁左上欄第14行、第7頁右上欄第11行~同頁左下欄第 3行&WO, 8705182, A	1-4, 5-8
X A	J P, 53-53527, A (古川金属工業株式会社), 16. 5 月. 1978 (16. 05. 78), 第1頁左下欄第5行~第13	1-6, 7-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー。

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 99

国際調査報告の発送日

10.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 廣野 知子



4E 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	行, 第2頁左下欄第17行~第3頁右上欄第20行 (ファミリーなし)	
X A	J P, 53-143971, A (株式会社日立製作所) , 14. 12月. 1978 (14. 12. 78), 第1頁左下欄第4行~第3頁右下欄第2行 (ファミリーなし)	1-6, 7-8
X X A A	J P, 07-41991, A (東京特殊電線株式会社) , 10. 2月. 1995 (10. 02. 95), 第2頁左欄第2行~同頁右欄第18行, 第1図, 第4図 (ファミリーなし)	1, 4, 7-8, 2-3, 5-6